

**ACETOACETATE GROUP-CONTAINING POLYVINYL ALCOHOL RESIN
COMPOSITION, RAPIDLY CURABLE ADHESIVE, AND METHOD OF ADHESION**

Patent number: JP9291185
Publication date: 1997-11-11
Inventor: SAITO MASAHIRO
Applicant: NIPPON SYNTHETIC CHEM IND
Classification:
- international: C08L29/04; C09J131/04; C08L29/00; C09J131/00;
(IPC1-7): C08L29/04; C09J131/04
- european:
Application number: JP19960129100 19960424
Priority number(s): JP19960129100 19960424

Report a data error here

Abstract of JP9291185

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin compsn. improved in rapid curability and adhesion strength by using a specific acetoacetate group-contg. polyvinyl alcohol resin and a silane compd.
SOLUTION: 0.1-80 pts.wt. acetic acid is adsorbed on and occluded in 100 pts.wt. polyvinyl alcohol having a particle size of 50 to 450 and an average degree of saponification of 0.1 to 30mol% to prepare a starting polyvinyl alcohol material, which is then reacted with diketene in an inert gas atmosphere at 20 to 120 deg.C to obtain an acetoacetate group-contg. polyvinyl alcohol resin (A) contg. an alkali metal salt of acetic acid and acetic acid in such a way that the value of the formula: $\log \left[\frac{[\text{salt of acetic acid}] \text{ wt.\%} \times \text{mol.wt. of acetic acid}}{([\text{acetic acid}] \text{ wt.\%} \times \text{mol.wt. of salt of acetic acid})} \right]$ is -1.46 to 0.84. The component (A) is blended with a silane compd. (B) of the formula (wherein Y is vinyl, epoxy, amino, methacryl, or chloro; X is alkoxy; R is alkyl or alkylene; and n is 1 to 3).

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-291185

(43) 公開日 平成9年(1997)11月11日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 29/04	L G N		C 0 8 L 29/04	L G N
C 0 9 J 131/04	J C Y		C 0 9 J 131/04	J C Y

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平8-129100

(22) 出願日 平成8年(1996)4月24日

(71) 出願人 000004101

日本合成化学工業株式会社

大阪府大阪市北区大淀中一丁目1番88号

梅田スカイビル タワーイースト

(72) 発明者 斎藤 昌宏

大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本合成化学工業株式会社中央研究所内

(54) 【発明の名称】 アセト酢酸エステル基含有ポリビニルアルコール系樹脂組成物、速硬化性接着剤及び接着方法

(57) 【要約】

【課題】 接着剤として用いた時の速硬化性及び接着強度に優れた組成物及び該組成物を用いた接着剤とその接着方法を提供する。

【解決手段】 アルカリ金属の酢酸塩及び酢酸を特定量含むアセト酢酸エステル基含有ポリビニルアルコール系樹脂 (A) とシラン化合物 (B) からなる組成物及び該組成物を用いた接着剤とその接着方法。

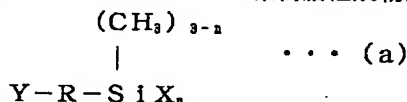
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記〔1〕式で示される値が $-1.46 \sim 0.84$ となるアルカリ金属の酢酸塩及び酢酸を含む

$$\log \left[\frac{([\text{酢酸塩}] \times \text{酢酸の分子量})}{([\text{酢酸}] \times \text{酢酸塩の分子量})} \right] \cdots [1]$$

(但し〔酢酸塩〕は酢酸塩の含有量(重量%)、〔酢酸〕は酢酸の含有量(重量%)を表す。)

【請求項 2】 シラン化合物(B)が下記化学式(a)で示されることを特徴とする請求項 1 記載のアセト酢酸エステル基含有ポリビニルアルコール系樹脂組成物。



(但し Y はビニル基、エポキシ基、アミノ基、メタクリル基、クロル基、X はアルコキシ基、R はアルキル基、アルキレン基、n は 1、2 あるいは 3 を示す。)

【請求項 3】 請求項 1 あるいは 2 記載のアセト酢酸エステル基含有ポリビニルアルコール系樹脂(A)の水性液とシラン化合物(B)の水性液を用いることを特徴とする速硬化性接着剤。

【請求項 4】 請求項 3 記載のアセト酢酸エステル基含有ポリビニルアルコール系樹脂(A)の水性液とシラン化合物(B)の水性液を被着体にそれぞれ別々に塗布し、次いで塗布面同士を張り合わせることを特徴とする接着方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アセト酢酸エステル基含有ポリビニルアルコール系樹脂(以下 AA 化 PVA と略記する)とシラン化合物からなる組成物及び該組成物を用いた速硬化性接着剤とその接着方法に関する。

【0002】

【従来の技術】AA 化 PVA はその優れた特性、例えば水溶性、接着性、皮膜形成性を生かして、広範囲な用途、接着剤、塗料、被覆剤、フィルム、建築用処理剤等の用途に用いられる、又各種の架橋剤と併用され、AA 化 PVA を架橋反応させることにより、接着剤の速硬化性、接着強度、フィルムの耐水性、粉塵飛散防止等の性能が発揮されている。

【0003】例えば分子内にアセトアセチル基を有する高分子化合物の水性溶液及び/又は水性エマルジョンからなる第 1 液とアルデヒド化合物、ポリエチレンイミン、ヒドラジン化合物からなる第 2 液からなる急硬化性接着剤と接着方法(特公平 1-60190、60191、60192 号公報)や水溶性高分子と硬化剤を併用して粉塵飛散を防止使用とする技術(特開平 2-124979 号公報)が知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら従来の AA 化 PVA と架橋剤の併用では市場での要求性能を満足出来なくなってきた。例えば特公平 1-60190、6

アセト酢酸エステル基含有ポリビニルアルコール系樹脂(A)とシラン化合物(B)からなるアセト酢酸エステル基含有ポリビニルアルコール系樹脂組成物。

0191、60192 号公報開示技術では急硬化性ではあるが、最終接着強度が弱いという欠点があり、また特開平 2-124979 号公報開示技術では、硬化時間が長くなり、硬化物の強度も低く、更なる硬化性、接着強度が要求されるようになってきた。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、かかる課題を解決するために鋭意研究した結果、下記〔1〕式で示される値が $-1.46 \sim 0.84$ となるアルカリ金属の酢酸塩及び酢酸を含む AA 化 PVA (A) とシラン化合物(B)からなる組成物が特に接着剤用途に有用で速硬化性、接着強度等に優れることを見だし本発明を完成した。

$\log \left[\frac{([\text{酢酸塩}] \times \text{酢酸の分子量})}{([\text{酢酸}] \times \text{酢酸塩の分子量})} \right] \cdots [1]$ (但し〔酢酸塩〕は酢酸塩の含有量(重量%)、〔酢酸〕は酢酸の含有量(重量%)を示す。)

【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳述する。本発明の AA 化 PVA 組成物は特定量のアルカリ金属の酢酸塩及び酢酸をもつ AA 化 PVA (A) とシラン化合物(B)からなるもので、(A)に用いられる AA 化 PVA としては AA 化 PVA 中にアセト酢酸エステル基を導入したもので、その製造法としては、ポリビニルアルコール(以下 PVA と略記する)とジケテンを反応させる方法、PVA をアセト酢酸エステルと反応させる方法、酢酸ビニルとアセト酢酸ビニルを共重合させる方法(等いずれの方法で製造しても良いが、製造工程が簡略で、品質の良い AA 化 PVA が得られる点から、PVA とジケテンを反応させる方法で製造するのが好ましい。PVA 粉末とジケテンを反応させる方法としては、PVA とガス状あるいは液状のジケテンを直接反応させても良いし、有機酸を PVA 粉末に予め吸着吸蔵せしめた後、不活性ガス雰囲気下で液状又はガス状のジケテンを噴霧、反応するか、または PVA 粉末に有機酸と液状ジケテンの混合物を噴霧、反応するなどの方法が用いられる。

【0007】原料 PVA としては、ポリ酢酸ビニルなどポリビニルエステルの部分又は完全ケン化物のほか、酢酸ビニルを主体とし、これと他の共重合可能なモノマー、例えばエチレン、プロピレン、イソブチレン、 α -オクテン、 α -ドデセン、 α -オクタデセン等のオレフィン類、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸等の不飽和酸類あるいはその塩あるいはモノ又はジアルキルエステル等、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル等のニトリル

類、アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド類、エチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸等のオレフィンスルホン酸あるいはその塩、アルキルビニルエーテル類、N-アクリルアミドメチルトリメチルアンモニウムクロライド、アリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド、ジメチルアリルビニルケトン、N-ビニルピロリドン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ポリオキシエチレン(メタ)アリルエーテル、ポリオキシプロピレン(メタ)アリルエーテルなどのポリオキシアルキレン(メタ)アリルエーテル、ポリオキシエチレン(メタ)アクリレート、ポリオキシプロピレン(メタ)アクリレート等のポリオキシアルキレン(メタ)アクリレート、ポリオキシエチレン(メタ)アクリルアミド、ポリオキシプロピレン(メタ)アクリルアミド等のポリオキシアルキレン(メタ)アクリルアミド、ポリオキシエチレン(1-(メタ)アクリルアミド-1, 1-ジメチルプロピル)エステル、ポリオキシエチレンビニルエーテル、ポリオキシプロピレンビニルエーテル、ポリオキシエチレンアリルアミン、ポリオキシプロピレンアリルアミン、ポリオキシエチレンビニルアミン、ポリオキシプロピレンビニルアミン等との共重合体やPVAをアセタール化、ウレタン化、エーテル化、グラフト化、リン酸エステル化などした「後変性」PVAも用いられる。

【0008】該PVAの平均ケン化度は30~100モル%更に好ましくは70~100モル%、平均重合度は50~4000、更に好ましくは100~3000である。

【0009】上記樹脂に対するアセト酢酸エステル化の割合は、0.1モル%以上で水溶性を有する範囲内の最大限まで可能であるが、通常は0.1~30モル%、なかならず0.2~20モル%の範囲から選ぶことが多い。アセト酢酸エステル化度が0.1モル%未満では、本発明の効果が十分発揮されない。又アセト酢酸エステル化度が30モル%を越えても水性液や水性エマルジョンの粘度安定性が悪いという欠点がある。

【0010】該PVAは粉末状、なかならず粒径分布が狭く、かつ多孔性であるものが、ジケテンの均一吸着、吸収による反応の均一化及びジケテンの反応率の向上に寄与するので好ましい。粒度としては50~450メッシュ、好ましくは、80~320メッシュのものである。

【0011】AA化反応で有機酸を使用する方法では、有機酸としては酢酸が最も有利であるが、これのみに限られるものではなく、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸等も任意に使用される。

【0012】有機酸の量は反応系内の原料PVA粉末が吸着及び吸蔵しうる限度内の量、換言すれば反応系の該樹脂と分離した有機酸が存在しない程度の量が好ましい。具体的には、原料PVA粉末100重量部に対して

0.1~80重量部、好ましくは、0.5~50重量部、特に好ましくは5~30重量部の有機酸を共存させるのが適当である。0.1重量%以下では本発明の効果は得難く、一方80重量%の過剰の有機酸が存在するとAA化度が不均一な生成物が得られやすく、未反応のジケテンが多くなる傾向がある。

【0013】有機酸を原料PVA粉末に均一吸着、吸蔵するには、有機酸を単独で該PVAに噴霧する方法、適当な溶剤に有機酸を溶解しそれを噴霧する方法等、任意の手段が実施可能である。

【0014】該PVA粉末とジケテンとの反応条件としては、該PVA粉末に液状ジケテンを噴霧等の手段によって均一に吸着、吸収せしめる場合は、不活性ガス雰囲気下、温度20~120℃に加熱し、所定の時間攪拌あるいは流動化を継続することが好ましい。

【0015】またジケテンガスを反応させる場合、接触温度は30~250℃、好ましくは、50~200℃であり、ガス状のジケテンが原料PVA粉末との接触時に液化しない温度とジケテン分圧条件下に接触させることが好ましいが、一部のガスが液滴となることは、なんら支障はない。接触時間は接触温度に応じて、即ち温度が低い場合は時間が長く、温度が高い場合は、時間が短くてよいのであって、1分~6時間の範囲から適宜選択する。

【0016】ジケテンガスを供給する場合には、ジケテンガスそのままか、ジケテンガスと不活性ガスとの混合ガスでも良く、原料PVA粉末に該ガスを吸収させてから昇温しても良いが、該樹脂を加熱しながら、加熱した後に該ガスを接触させるのが好ましい。

【0017】AA化の反応の触媒としては、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、第一アミン、第二アミン、第三アミンなどの塩基性化合物が有効であり、該触媒量は公知の反応方法に比べて少量で良く、PVA粉末に対し0.1~3.0重量%である。PVA粉末は、通常酢酸ナトリウムを含んでいるので触媒を添加しなくてもよい場合が多い。触媒量が多すぎるとジケテンの副反応が起こりやすく好ましくない。該PVA粉末の製品には製造工程中のアルコール類、エステル類及び水分を数%含んでいるものもあり、これらの成分中にはジケテンと反応して、ジケテンを消費し、ジケテンの反応率を低下せしめるので、反応に供する際には、加熱、減圧操作を行うなどして可及的に減少せしめてから使用することが、望ましい。

【0018】AA化を実施する際の反応装置としては、加熱可能で攪拌機の付いた装置であれば十分である。例えば、ニーダー、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、その他各種ブレンダー、攪拌乾燥装置である。

【0019】本発明のAA化PVA組成物においては、AA化PVA(A)中のアルカリ金属の酢酸塩(酢酸ナトリウムや酢酸カリウム等)及び酢酸を、本発明に規定

した範囲に調整することが必要であり、アルカリ金属の酢酸塩及び酢酸の含有量のコントロールとして要は、最終製品が本発明の範囲内に入る様にすれば良く、AA化PVA系樹脂の製造中又は製造後の任意の工程で、アルカリ金属の酢酸塩を添加したり除去したり、酢酸を除去したり添加して、コントロールを行っても良い。工業的にはAA化PVA系樹脂製造後、アルカリ金属の酢酸塩及び酢酸の除去を行う方法が実用的である。

【0020】アルカリ金属の酢酸塩を取り除くには、アルコール洗浄等の方法でAA化PVA系樹脂を処理する。処理法として好ましくは、アルコール洗浄を用いる。アルコールとしてはメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール等が用いられるが、好ましくはメタノールを用いる。この場合、メタノール洗浄は、PVAの1~15倍重量を使用し、5~60℃、0.5~2時間で1~3回程度洗浄すれば良い。

【0021】酢酸を取り除くには、減圧留去や、メタノール洗浄、乾燥処理、濾過、遠心分離等の方法でAA化PVA系樹脂を処理する。これらの処理は同時又は別々のいずれでも良い。処理法として好ましくは、乾燥処理を用いる。乾燥処理条件は装置により異なるが、30~80℃、1.0時間程度行えば良く、好ましくは、40~70℃、3~6時間程度行う。

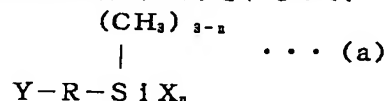
【0022】本発明のAA化PVA(A)はAA化PVAと該PVA以外の樹脂を併用することも各種被着体への接着力が向上するので有用であり、具体的には、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物、ウレタン樹脂、尿素・ホルマリン初期縮合物、フェノール・ホルムアルデヒド初期縮合物、アルキッド樹脂、ポリエステル樹脂、ケテンダイマー、シリコン樹脂、ワックス、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレン樹脂、AA化PVA以外のPVA系樹脂、ケン化度、重合度の異なるAA化PVA等が挙げられる。重量比として好ましくはAA化PVA/該PVA以外の樹脂=0.1/100~30/100である。AA化PVAと該PVA以外の樹脂の混合方法としては、溶液状、熔融状態の樹脂中にAA化PVAの水溶液を滴下し、攪拌する。尚該PVA以外の樹脂のアルカリ金属の酢酸塩及び酢酸の含有量はAA化PVA(A)の該含有量に含まれることはない。

【0023】即ち、本発明ではアルカリ金属の酢酸塩及び酢酸の含有量について、前述のコントロール方法に従い調製を行い、上記の〔1〕式で示される値が-1.46~0.84となることが必要で、好ましくは-0.96~0.24である。該値が-1.46未満の場合や0.84を越える場合はAA化PVA(A)液の増粘が起こり、接着剤として用いた時には接着時の硬化時間が長くなったり、十分な強度が得られず好ましくない。アルカリ金属の酢酸塩の含有量として好ましくは0.1重量%以下、酢酸の含有量として好ましくは0.5重量%以下である。尚、本発明で用いるアルカリ金属の酢酸塩

の定量法としては、PVAを灰化した後、灰分を塩酸水溶液に加温下に溶解した溶液について原子吸光法により行われる。又、本発明で用いる酢酸の定量法としては、ガスクロマトグラフィー/質量分析法(GC/MS法)によって求める。

【0024】更に、必要に応じ塩酸、硫酸、リン酸等の鉱酸又は、プロピオン酸、マレイン酸等の有機酸又は、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、第一アミン、第二アミン、第三アミン、第四級アンモニウム塩等の添加によりpHの微調整を行なうことで、最終的に、本発明のAA化PVA系樹脂水溶液(4重量%)のpHを3~6.5、好ましくは4~5に調節することもでき、このことは水溶液中での安定性の点でより好ましい。

【0025】かくして上記方法で得られたAA化PVA(A)はシラン化合物(B)と併用して、組成物として用いられるわけであるが、該シラン化合物(B)としては好ましくは下記化学式(a)で示されるもので、



(但しYはビニル基、エポキシ基、アミノ基、メタクリル基、メルカプト基、クロル基、Xはアルコキシ基、Rはアルキル基、アルキレン基、nは1、2あるいは3を示す。)具体的にはγ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-メタクロロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、β-エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルメチルジメトキシシランである。

【0026】又シラン化合物(B)とアルデヒド類、アミノ基含有化合物、ヒドラジン化合物、メチロール化合物、多価金属イオン、イソシアネート系化合物等の架橋剤、や、でん粉、小麦粉、大豆グルテン、テルペン系樹脂、石油系樹脂、ロジン系樹脂、クマロイン系樹脂の如き粘着付与物等の添加剤を併用してもよい。

【0027】本発明のAA化PVA組成物は接着剤として有用であり、該用途について具体的に説明する。

【0028】本発明のAA化PVA組成物を用いた接着剤としては、該PVA組成物を水溶液にした一般の接着剤の他、再湿接着剤、感圧接着剤、速硬化型接着剤(ハネムーン接着剤)等の各種接着剤に用いられ、好ましく速硬化型接着剤(ハネムーン接着剤)に用いられる。一般の水溶液状の接着剤用途としては、該組成物の含有量が、1~30重量%程度で、充填剤、消泡剤(或いは発泡剤)、着色剤等の添加物が配合されて接着剤用途に供される。

【0029】以下速硬化性接着剤(ハネムーン接着剤)

について具体的に説明する。速硬化型接着剤（ハネムーン接着剤）としては、本発明のAA化PVA（A）を含有する水性液（1）と上記のシラン化合物（B）の水性液（2）からなるもので、該水性液（1）は、本発明のAA化PVAの水溶液あるいはエマルジョンで、水溶液の場合は該組成物の含有量は2～50重量%が好ましく、エマルジョンの場合は1～10重量%が好ましい。又該水性液（2）は、シラン化合物（B）の水溶液あるいはエマルジョンで、水溶液の場合は該組成物の含有量は2～50重量%が好ましく、エマルジョンの場合は1～10重量%が好ましい。

【0030】また、該エマルジョンを調製するに当たっては、特に限定されるものではないが、AA化PVA組成物を乳化剤あるいは保護コロイドとしてビニル系単量体（酢酸ビニル、（メタ）アクリル酸エステル、塩化ビニル等）を乳化重合する方法、合成樹脂（ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル等）の溶液あるいは熔融液をAA化PVA組成物の存在下で後乳化する方法、任意の方法で得られた合成樹脂（ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル等）エマルジョンに本発明のAA化PVA組成物を添加してより安定なエマルジョンを得る方法等が挙げられる。

【0031】更に必要に応じて他のPVAや澱粉等の水溶性高分子、多価金属やイソシアネートやアミノ樹脂等の架橋剤、可塑剤、高沸点溶剤等の造膜助剤、炭酸カルシウムやクレー等の体質顔料、酸化チタン等の有色顔料、防腐剤、防虫剤、消泡剤、増粘剤、防錆剤などが添加されて上記の水性液（1）となる。

【0032】又水性液（2）も必要に応じて、他の硬化剤例えばアミン系化合物（メラミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、尿素、アルキル化メチロール尿素、アルキル化メチロールメラミン、アセトグアナミンやベンゾグアナミンとホルムアルデヒドとの縮合物、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、ポリエーテルジアミン等の脂肪族アミン、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン等の芳香族アミン、アミンアダクト、ポリアミドアミン等の変性アミンなど）、アルデヒド化合物（ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド等のモノアルデヒド、グリオキザール、グルタンジアルデヒド、マロンジアルデヒド、スクシンジアルデヒド、マレインジアルデヒド、フタルジアルデヒド等のジアルデヒドなど）、ヒドラジン化合物（ヒドラジン、ヒドラジンヒドラー、ヒドラジンの塩酸、硫酸、硝酸、亜硝酸、リン酸、チオシアン酸、炭酸等の無機塩類及びギ酸、シュウ酸等の有機塩類、ヒドラジンのメチル、エチル、プロピル、ブチル、アリル等の一置換体、1, 1-ジメチル、1, 1-ジエチル、4-n-ブチル-メタ

ージエチル、1, 2-ジイソピル等の対称二置換体など）、ホルムアミド基含有化合物（ビニルホルムアミド、N-アリルホルムアミド、アクリルホルムアミド等のモノマー重合物或いはこれらのモノマーと酢酸ビニルモノマー、スチレンモノマー、メチル（メタ）アクリレート等との共重合物など）、イソシアネート化合物（トリレンジイソシアネート、水素化トリレンジイソシアネートの付加物、トリフェニルメタントリイソシアネート、メチレンビス-4-フェニルメタントリイソシアネート、メチレンビスイソホロンジイソシアネート、メチレンビス-4-フェニルメタントリイソシアネートやメチレンビスイソホロンジイソシアネートのケトオキシムブロック物など）、多価金属イオン（酢酸アルミニウム、酢酸銅、塩化アルミニウム、塩化銅、塩化鉛、塩化コバルト、塩化鉄（III）、硫酸アルミニウム、硫酸鉄（II）など）、その他のメチロール基或いはアルコキシメチル基含有化合物などや、アミン類、アルコール類、酸類等の硬化促進剤、レシチンやラノリン等の防錆剤、防腐剤、増粘剤などが添加される。

【0033】速硬化型接着剤（ハネムーン接着剤）の使用に当たっては上記の水性液（1）及び水性液（2）をそれぞれ被着体に塗布し、次いで塗布面同士を密着させればよく、場合によっては、水性液（1）及び水性液（2）を混合して用いることも可能であるが、好ましくは水性液（1）及び水性液（2）をそれぞれ被着体に塗布し、次いで塗布面同士を密着させる。

【0034】

【実施例】以下、本発明について実施例を挙げて更に詳しく説明する。尚、実施例中「%」、「部」とあるのは、断りのない限り重量基準である。

【0035】実施例1

（AA化PVA（A）の製造）酢酸ナトリウム0.3%含有するPVA粉末（ケン化度97モル%、重合度1500）をニーダーに仕込み、PVAが均一に攪拌可能な量の酢酸溶媒中で液状ジケテンを25℃で反応させた。反応後、酢酸溶媒と同量のメタノール2回で洗浄し酢酸ナトリウム0.01%、酢酸0.015%を含むAA化度5.0モル%のAA化PVA（A）を製造した（[1]式の値： $\log \left[\frac{(0.015 \times 60.1)}{(0.01 \times 82.0)} \right] = 0.04$ ）。

【0036】次に上記で得られたAA化PVA（A）の15%水溶液と、シラン化合物（B）としてN-β（アミノエチル）γ-アミノプロピルトリメトキシシランの20%水溶液を用いて以下の接着力の評価を行った。

【0037】（接着力の評価）

①常態接着力

25mm×30mm×10mmの2片の棒材の一方の接着面に水性液（1）100g/m²及び水性液（2）50g/m²になる様に塗布し、両面を接着させて、直

ちに5kg/cm²で圧縮した。ついで1分あるいは5分後に解圧し、5分間あるいは72時間養生後における圧縮剪断強さをJIS6852により測定した。

②耐水接着力

上記の養生後、接着試験片を25℃の水に6時間浸漬後、直ちに圧縮剪断を上記と同様に測定した。

③耐温水接着力

上記の養生後、接着試験片を60℃の温水に3時間浸漬後、25℃の水で冷却し圧縮剪断を上記と同様に測定した。結果を表1に示した。

【0038】実施例2

実施例1において得られたAA化PVAを更にメタノールで洗浄し、酢酸ナトリウム0.008%、酢酸0.005%を含むAA化度5.2モル%のAA化PVA(A)を製造し([1]式の値： $\log[(0.005 \times 60.1)/(0.008 \times 82.0)] = -0.34$)、実施例1と同様に評価を行い、結果を表1に示した。

【0039】実施例3

実施例1において酢酸溶媒量を2倍に増やした以外は実施例1と同様に製造し、酢酸ナトリウム0.01%、酢酸0.08%を含むAA化度5.3モル%のAA化PVA(A)を製造し([1]式の値： $\log[(0.08 \times 60.1)/(0.01 \times 82.0)] = 0.77$)、実施例1と同様に評価を行い、結果を表1に示した。

【0040】実施例4

実施例1においてメタノールの洗浄回数を3回に酢酸溶媒量を増やした以外は実施例1と同様に製造し、酢酸ナトリウム0.008%、酢酸0.001%を含むAA化度5.3モル%のAA化PVA(A)を製造し([1]式の値： $\log[(0.001 \times 60.1)/(0.008 \times 82.0)] = -1.04$)、実施例1と同様に評価を行い、結果を表1に示した。

【0041】実施例5

実施例1において原料PVAの重合度を1200、ケン化度を99モル%に変更した以外は実施例1と同様に製造し、酢酸ナトリウム0.02%、酢酸0.01%を含むAA化度5.7モル%のAA化PVAを製造し([1]式の値： $\log[(0.01 \times 60.1)/(0.02 \times 82.0)] = -0.44$)、それを15部用いて、酢酸ナトリウム0.02%、酢酸0.01%を含む酢酸ビニルモノマー120部でエマルジョン溶液([1]式の値： $\log[(0.01 \times 60.1)/(0.02 \times 82.0)] = -0.44$)をAA化PVA(A)とした以外は実施例1と同様に評価を行い、結果

を表1に示した。

【0042】実施例6

実施例1と同様のAA化PVA(A)(酢酸ナトリウム0.01%、酢酸0.04%を含むAA化度5.0モル%)の水溶液(1)とシラン化合物(B)の水溶液(2)を製造し([1]式の値： $\log[(0.04 \times 60.1)/(0.01 \times 82.0)] = -0.47$)、AA化PVA(A)の水溶液100部とシラン化合物(B)の水溶液50部を混合しAA化PVA組成物を作製し、直ちに該AA化PVA組成物を2片の棒材の接着面に75g/m²で塗布して接着させ、同様に圧縮、養生し評価し、結果を表1に示した。

【0043】実施例7

実施例6においてシラン化合物(B)をγ-アミノプロピルトリメトキシシランに変更した以外は同様に実施し([1]式の値： $\log[(0.04 \times 60.1)/(0.01 \times 82.0)] = -0.47$)、実施例6と同様に評価し、結果を表1に示した。

【0044】比較例1

実施例1においてシラン化合物(B)をアジポイルヒドラジドに変更した以外は実施例1と同様に製造し、酢酸ナトリウム0.01%、酢酸0.015%を含むAA化度5.0モル%のAA化PVA(A)を製造し([1]式の値： $\log[(0.015 \times 60.1)/(0.01 \times 82.0)] = 0.041$)、実施例1と同様に評価を行い、結果を表1に示した。

【0045】比較例2

実施例1において反応後のメタノール洗浄回数を1回にした以外は実施例1と同様に製造し、酢酸ナトリウム0.5%、酢酸0.02%を含むAA化度5.0モル%のAA化PVA(A)を製造し([1]式の値： $\log[(0.02 \times 60.1)/(0.5 \times 82.0)] = -1.53$)、実施例1と同様に評価を行い、結果を表1に示した。

【0046】比較例3

実施例1において反応時の酢酸溶媒の量を増やした以外は実施例1と同様に製造し、酢酸ナトリウム0.06%、酢酸0.8%を含むAA化度5.0モル%のAA化PVA(A)を製造し([1]式の値： $\log[(0.8 \times 60.1)/(0.06 \times 82.0)] = 0.99$)、実施例1と同様に評価を行い、結果を表1に示した。

【0047】

【表1】

	養生 時間	常態接着力*		耐水接着力*		耐温水接着力*	
		圧縮時間		圧縮時間		圧縮時間	
		1分	5分	1分	5分	1分	5分
実施例1	5分	24	38	18	33	13	18
	72時間	131	167	82	97	48	72

実施例 2	5分	20	35	16	28	11	16
	72時間	120	163	75	96	44	68
実施例 3	5分	14	29	12	25	10	15
	72時間	115	160	70	75	40	60
実施例 4	5分	14	31	14	26	10	15
	72時間	117	160	71	75	40	62
実施例 5	5分	26	32	20	34	15	27
	72時間	133	178	87	110	52	76
実施例 6	5分	20	31	14	28	10	12
	72時間	110	148	70	78	38	65
実施例 7	5分	21	33	15	30	12	14
	72時間	120	152	75	82	42	70
比較例 1	5分	13	20	9	14	5	7
	72時間	82	135	34	52	12	16
比較例 2	5分	7	12	3	5	2	4
	72時間	58	110	24	48	15	18
比較例 3	5分	12	19	10	14	5	7
	72時間	112	155	64	85	38	54

* : kg/cm^2

常態接着力、耐水接着力、耐温水接着力としては、圧縮時間を1分、5分とったものについて、それぞれ5分、72時間養生して測定した。測定値は7個の平均値とした。

【0048】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物は特定量のアルカリ金属の酢酸塩及び酢酸を含むAA化PVA(A)とシラン化合物(B)からなるので、特に接着剤として用いた時の速硬性及び接着強度に優れる。